

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 juin 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/47605 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K F-75012 Paris (FR). JAGER-LEZER, Nathalie [FR/FR]; 11, boulevard du Maréchal Joffre, F-92340 Bourg la Reine (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/03938
- (22) Date de dépôt international : 11 décembre 2001 (11.12.2001)
- (74) Mandataire : BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).
- (25) Langue de dépôt : français
- (81) État désigné (national) : US.
- (26) Langue de publication : français
- (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Données relatives à la priorité : 00/16180 12 décembre 2000 (12.12.2000) FR Publiée : — sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SIMON, Jean-Christophe [FR/FR]; 80, boulevard de Reuilly,
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING A COLOURED MAKE-UP COSMETIC COMPOSITION WITH CONTROLLED TRANSMITTANCE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE COMPOSITION COSMETIQUE COLOREE DE MAQUILLAGE A TRANSMITTANCE CONTROLEE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a coloured make-up cosmetic composition designed to provide a transparent or translucent coloured deposit on the skin, the lips or the skin appendages, comprising the following steps: (a) selecting a cosmetically acceptable base opaque, translucent or transparent in its volume; (b) preparing at least a series of samples of said cosmetic base, each series containing increasing amounts of a dyeing agent dissolved or dispersed in the cosmetically acceptable base; (c) spreading each of the samples of said series on a transparent plate having a recess of a depth of 10 µm; (d) measuring, for each of the samples of said series, the transmittance of the film thus formed at the wavelength corresponding to a maximum of one of the absorption or diffusion peaks ( $\lambda_{max}$ ) of said dyeing agent; (e) plotting a calibration curve by transferring the values of transmittance at  $\lambda_{max}$  based on the concentration of said dyeing agent; (f) selecting, on the resulting calibration curve, a concentration of said dyeing agent corresponding to a transmittance at  $\lambda_{max}$  ranging between 20 and 80 %, and (g) incorporating at least a dyeing agent of at least one series to the series with the concentration selected at step (f) in a cosmetic base in liquid state, identical to or different from the one used in step (a). The invention also concerns cosmetic compositions obtained by said method.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'une composition cosmétique colorée de maquillage permettant l'obtention d'un dépôt coloré transparent ou translucide sur la peau, les lèvres ou les phanères, comprenant les étapes successives suivantes: (a) sélection d'une base cosmétiquement acceptable opaque, translucide ou transparente dans la masse, (b) préparation d'une série au moins d'échantillons de cette base cosmétique, chaque série contenant des quantités croissantes d'un agent colorant dissous ou dispersé dans la base cosmétiquement acceptable, (c) étalement de chacun des échantillons de ladite ou desdites série(s) sur une lame transparente présentant un évidement d'une profondeur de 10 µm, (d) mesure, pour chacun des échantillons de ladite ou desdites série(s), de la transmittance de la couche ainsi formée à la longueur d'onde correspondant au maximum d'un des pics d'absorption ou de diffusion ( $\lambda_{max}$ ) dudit agent colorant, (e) traçage d'une courbe d'étalonnage en reportant les valeurs de la transmittance à  $\lambda_{max}$  en fonction de la concentration dudit agent colorant, (f) sélection, sur la courbe d'étalonnage ainsi obtenue, d'une concentration dudit agent colorant correspondant à une transmittance à  $\lambda_{max}$  comprise entre 20 et 80%, et (g) incorporation d'au moins un agent colorant d'au moins une série à la série à la concentration sélectionnée à l'étape (f) dans une base cosmétique à l'état liquide, identique à ou différente de celle utilisée dans l'étape (a), ainsi que les compositions cosmétiques obtenues selon ce procédé.

WO 02/47605 A2

**Procédé de fabrication d'une composition cosmétique  
colorée de maquillage à transmittance contrôlée**

5 La présente invention concerne un procédé de fabrication de compositions cosmétiques colorées de maquillage à transmittance contrôlée, et les compositions obtenues par ce procédé.

10 L'apport de couleur sur la peau, les lèvres et les phanères, en particulier les cheveux, ongles et cils, est depuis toujours un important objet de recherche dans le domaine cosmétique et tout particulièrement dans le domaine du maquillage.

15 Cet apport de couleur se fait le plus souvent sous forme de pigments blancs ou colorés, éventuellement associés à des colorants, dans des bases cosmétiques, donnant lieu à des dépôts colorés couvrants (rouge à lèvres, mascara, fard à paupières, eye-liner, vernis à ongles, fond de teint) ou semi-transparents (fond de teint, fard à paupières, rouge à lèvres, vernis à ongles), l'effet recherché étant le plus souvent l'obtention d'une couleur intense ou le masquage des imperfections sous-jacentes.

20 Dans le domaine des fonds de teint par exemple, le masquage des imperfections cutanées par des produits couvrants ou semi-couvrants s'accompagne cependant presque toujours, malgré l'application en couche très fine, d'une certaine visibilité du dépôt et d'un aspect non naturel, le plus souvent indésirable.

25 Il existe par ailleurs des compositions cosmétiques, telles que des crèmes de soin, qui, après application en fine couche, sont parfaitement transparentes ou bien suffisamment translucides (voir WO 98/5234) pour conserver l'aspect naturel de la peau et ne masquer que légèrement les imperfections de celle-ci. Ces produits ne permettent cependant pas de colorer le substrat physiologique sur lequel ils sont déposés.

30

La demanderesse s'est fixé pour objectif de mettre au point une nouvelle gamme de produits de maquillage non couvrants permettant de

déposer une couleur sur la peau, les lèvres ou les phanères tout en restant parfaitement "invisibles", c'est-à-dire des produits capables de donner des dépôts suffisamment transparents ou translucides pour conserver l'aspect naturel de la surface sous-jacente.

5

La fabrication de telles compositions de maquillage nécessite non seulement le choix d'une base cosmétique appropriée, mais également la détermination de la concentration d'agent colorant appropriée pour l'obtention d'un dépôt suffisamment coloré et transparent ou translucide.

10

Or, le caractère transparent ou translucide et/ou l'intensité de coloration d'une couche de maquillage sont impossibles à prévoir à partir de l'aspect de la composition cosmétique. Une composition cosmétique parfaitement opaque "dans la masse" peut en effet donner lieu à un dépôt translucide, voire même parfaitement transparent.

15

Jusqu'ici, l'homme du métier appréciait à l'œil nu le rendu maquillage. Les résultats de cette observation dépendent des conditions d'éclairement et d'application et de la couleur propre du substrat. Ceci se traduit par une faible reproductibilité et une impossibilité de transposer les résultats obtenus à l'ensemble des substrats cosmétiques.

20

Pour surmonter les problèmes énoncés ci-dessus, la demanderesse a mis au point un procédé permettant de fabriquer, avec une bonne reproductibilité, des compositions cosmétiques colorées de maquillage qui, indépendamment de leur degré d'opacité "dans la masse", donnent lieu à des dépôts combinant à la fois une coloration visible à l'œil nu et une translucidité ou transparence suffisante pour préserver l'aspect naturel du substrat cosmétique tel que la peau, les lèvres ou les phanères.

25

L'invention a par conséquent pour objet un procédé comprenant les étapes successives suivantes :

30

- (a) sélection d'une base cosmétiquement acceptable opaque, translucide ou transparente dans la masse,
- (b) préparation d'une série au moins d'échantillons de cette base cosmétique, chaque série contenant des quantités croissantes d'un

agent colorant dissous ou dispersé dans la base cosmétiquement acceptable,

- 5 (c) étalement de chacun des échantillons de ladite ou desdites série(s) sur une lame transparente présentant un évidement d'une profondeur de 10  $\mu\text{m}$ ,
- (d) mesure, pour chacun des échantillons de ladite ou desdites série(s), de la transmittance de la couche ainsi formée à la longueur d'onde correspondant au maximum d'un des pics d'absorption ou de diffusion ( $\lambda_{\text{max}}$ ) dudit agent colorant,
- 10 (e) traçage d'une courbe d'étalonnage en reportant les valeurs de la transmittance à  $\lambda_{\text{max}}$  en fonction de la concentration dudit agent colorant,
- (f) sélection, sur la courbe d'étalonnage ainsi obtenue, d'une concentration dudit agent colorant correspondant à une
- 15 transmittance à  $\lambda_{\text{max}}$  comprise entre 20 % et 80 %, de préférence entre 25 % et 80 %, et
- (g) incorporation d'au moins un agent colorant d'au moins une série à la concentration sélectionnée à l'étape (f) dans une base cosmétique à l'état liquide, identique à ou différente de celle utilisée dans l'étape
- 20 (a).

L'invention a également pour objet une composition cosmétique colorée de maquillage à transmittance contrôlée préparée selon le procédé ci-dessus.

25

Dans la présente demande, le degré de transparence ou de translucidité des bases cosmétiques et des compositions cosmétiques colorées est apprécié ou décrit soit "dans la masse" soit en "rendu maquillage". L'expression "dans la masse" se réfère à l'aspect de la base ou de la composition telle qu'elle se

30 présente par exemple dans un récipient usuel, et en particulier sous une épaisseur d'environ 1 cm. L'expression "rendu maquillage" désigne l'aspect d'une couche de composition ou de base cosmétique ayant une épaisseur proche de celle d'un dépôt de maquillage réel, et en particulier une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$ .

35

Les bases cosmétiques pouvant être utilisées dans le procédé de la présente invention peuvent être choisies parmi toutes les bases

cosmétiquement acceptables, qu'elles soient opaques, transparentes ou translucides "dans la masse".

5 Les bases cosmétiques utilisables selon l'invention sont de préférence sensiblement incolores.

Les bases cosmétiques utilisables selon l'invention peuvent être des phases hydrophiles ou lipophiles, de consistance liquide, épaissie, gélifiée, pâteuse ou solide.

10 De préférence, la base de la composition est sous forme d'un gel plus ou moins rigide, aqueux ou huileux. Plus spécialement, ce gel est un gel rigide, présenté en coupelle ou en stick, de préférence en stick et sous forme anhydre. En particulier, cette base est une base de rouge à lèvres ou de fond de teint anhydre.

15 La base huileuse contient une phase grasse liquide à température ambiante telle que celles classiquement utilisées en cosmétique. Cette phase grasse peut contenir des huiles polaires et/ou des huiles apolaires.

En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

20 - les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de  $C_4$  à  $C_{24}$ , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes  
25 douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore ou de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société  
30 Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;

- les huiles de synthèse ou esters de synthèse de formule  $R_aCOOR_b$ , dans laquelle  $R_a$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_b$  représente une chaîne

hydrocarbonée, notamment ramifiée, contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_a + R_b$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de céstéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le myristate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

- 5
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique ;
- 10 - les acides gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'acide oléique, linoléique et linoléique ; et
- leurs mélanges.

Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles  
15 siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatils ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, ou alcoxy, latéraux et/ou en bout de chaîne, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les  
20 phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenyldiméthicones, les diphenylméthyldiphényltrisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthylsiloxysilicates ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, volatils ou non, tels que les huiles de paraffine volatiles (isoparaffines comme l'isododécane) ou non volatiles, et  
25 leurs dérivés, la vaseline, la lanoline liquide, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de Parléam, le squalane ou l'huile d'arara ; et leurs mélanges.

De préférence, les huiles sont des huiles apolaires et plus spécialement  
30 une huile ou un mélange d'huiles du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies en particulier parmi les alcanes comme l'huile de Parléam, les isoparaffines comme l'isododécane, le squalane et leurs mélanges. Avantagusement, ces huiles sont associées à une ou plusieurs huiles de silicones phénylées.

De préférence, la phase grasse liquide contient au moins une huile non volatile choisie en particulier parmi les huiles hydrocarbonées d'origine minérale, végétale ou synthétique, les esters ou éthers de synthèse, les huiles de silicone et leurs mélanges.

La phase grasse liquide totale représente, en pratique, de 5 à 99,95% du poids total de la composition, de préférence de 10 à 80 et mieux de 20 à 75 %.

Cette phase grasse est avantageusement structurée par un gélifiant de phase grasse comme

- les polyamides gélifiants, notamment de masse moléculaire inférieure à 100 000 et de préférence inférieure à 50 000, par exemple de masse moléculaire allant de 2000 à 20 000, comportant éventuellement des groupements alkyle latéraux ou en bout de chaîne, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et de préférence de 12 à 60 atomes de carbone,
- les galactomannanes hydrophobes comportant notamment de 1 à 6, et de préférence de 2 à 4 groupes OH, par motif ose, substitués par un groupe alkyle en C<sub>1-6</sub>, de préférence en C<sub>1-3</sub>,
- les silices hydrophobes pyrogénées,
- les cires
- les argiles modifiées
- et les associations de ces agents gélifiants.

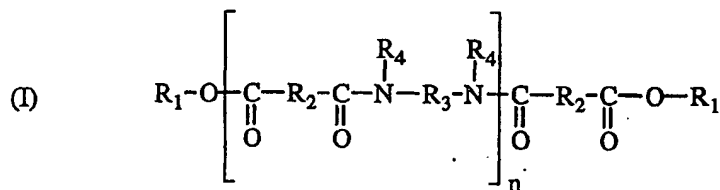
Les polyamides gélifiants sont par exemple les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide dicarboxylique aliphatique et d'une diamine, incluant les composés ayant plus de 2 groupes carboxyle et plus de 2 groupes amine, les groupes carboxyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid® 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid® S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids

allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

5 On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

10 Les polyamides peuvent être aussi ceux résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique comportant au moins 32 atomes de carbone (notamment de 32 à 44 atomes de carbone) et une diamine ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère d'acide gras ayant au moins 16 atomes de carbone comme l'acide oléique, linoléique ou linoléinique. La diamine est de préférence l'éthylènediamine, l'hexylènediamine ou l'hexaméthylènediamine. Si les polymères comportent un ou deux groupements acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone, mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

25 Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :





dans laquelle  $n$  désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; chacun des symboles désigne indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; chacun des symboles  $R_2$  représente indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R_2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$  ; chacun des symboles  $R_3$  représente indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et chacun des symboles  $R_4$  représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R_3$  ou à un autre  $R_4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R_3$  et  $R_4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R_4$ -N- $R_3$ , avec au moins 50 % des  $R_4$  représentant un atome d'hydrogène.

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou latérales au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus,  $n$  représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5 et de préférence supérieur à 2.

De préférence,  $R_1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$  et plus préférentiellement en  $C_{16}$  à  $C_{22}$ . Avantageusement,  $R_2$  peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en  $C_{10}$  à  $C_{42}$ . De préférence, 50 % au moins et plus préférentiellement au moins 75 % des symboles  $R_2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres symboles  $R_2$  sont des groupes hydrogénés en  $C_4$  à  $C_{19}$  et même en  $C_4$  à  $C_{12}$ . De préférence,  $R_3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{36}$  ou un groupe polyoxyalkyléné et  $R_4$  représente un atome d'hydrogène. Plus préférentiellement,  $R_3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{12}$ .

Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

5 Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide est obtenue de préférence à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I) où n vaut 0, c'est-à-dire un diester.

10

Ces polymères présentent du fait de leur (s) chaîne (s) grasse (s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

15

Comme polymères structurants préférés de formule (I) utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides modifiés par des chaînes grasses latérales et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 8 à 120 atomes de carbone et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, les chaînes grasses terminales étant liées au squelette polyamide par des groupes ester. De préférence, ces polymères comportent une chaîne grasse à chaque extrémité du squelette polymérique et en particulier du squelette polyamide.

20

A titre d'exemples de polyamides structurants de formule (I) utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear® 80 et Uniclear® 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymères d'un diacide en C<sub>36</sub> condensé sur l'éthylènediamine, de masse moléculaire moyenne en poids respectivement d'environ 600 ou 4000). Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique ou stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

25

30

Les galactomannanes sont en particulier des dérivés éthylés de guar ayant notamment un degré de substitution de 2 à 3, tels que ceux commercialisés par la société AQUALON sous les dénominations N-Hance-AG-200® ou N-Hance-AG-50®.

La silice pyrogénée présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxyhydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanol à leur surface. De telles silices hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations AEROSIL 130®, "AEROSIL 200®", AEROSIL 255®, AEROSIL 300®, AEROSIL 380® par la société Degussa, ou sous les dénominations CAB-O-SIL HS-5®, "CAB-O-SIL EH-5®", CAB-O-SIL LM-130®, CAB-O-SIL MS-55®, et CAB-O-SIL M-5® par la société Cabot.

Il est possible de modifier chimiquement la surface de ladite silice, par une réaction chimique réduisant le nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes et obtenir ainsi une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxo, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylcyclotrisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous la dénomination AEROSIL R812® par la société Degussa, et sous la dénomination CAB-O-SIL TS-530® par la société Cabot.

- des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de

polydiméthylsiloxane ou du diméthyldichlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les dénominations AEROSIL R972<sup>®</sup> et AEROSIL R974<sup>®</sup> par la société Degussa, et sous les dénominations  
5 CAB-O-SIL TS-610<sup>®</sup> et CAB-O-SIL TS-720<sup>®</sup> par la société Cabot.

- des groupements issus de la réaction de la silice pyrogénée avec des alcoxysilanes ou des siloxanes. Ces silices traitées sont par exemple celles vendues sous la référence AEROSIL R805<sup>®</sup> par la société Degussa.

10 Les cires sont des composés gras solides à température ambiante (25°C), cristallins, ayant un point de fusion supérieur à 45°C.

Comme cires utilisables dans l'invention, on peut citer des cires hydrocarbonées, siliconées et/ou fluorées, comportant éventuellement des  
15 fonctions ester ou hydroxyle. A titre d'exemples, on peut citer la cire d'abeilles éventuellement modifiée, la cire de Carnauba ou de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de Montan, la paraffine, les cires de lignite ou microcristallines, les cires de fibres de canne à sucre ou de liège, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation ou  
20 de la copolymérisation de l'éthylène, les cires de silicones comme les alkyl- ou alkoxy-diméthicones ayant de 10 à 45 atomes de carbone, les esters de poly(di)méthylsiloxane dont la chaîne ester comporte au moins 10 atomes de carbone, les cires de Fischer-Tropsch, les huiles hydrogénées comme l'huile de ricin ou de jojoba hydrogénées, certains acides gras comme l'acide stéarique,  
25 myristique ou béhénique, et leurs mélanges.

Les cires peuvent se présenter sous forme de dispersions stables de particules colloïdales de cire pouvant être préparées selon des méthodes connues, telles que celles décrites dans "Microemulsions Theory and Practice",  
30 L. M. Prince Ed., Academic Press (1977), pages 21-32.

On peut citer à titre d'exemples d'argiles modifiées utilisables en tant qu'agents structurants, les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C<sub>10-22</sub>, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de

distéaryldiméthylammonium vendue sous la dénomination Bentone<sup>®</sup> 34 ou Bentone<sup>®</sup> 38 par la société Rhéox.

5 La base peut aussi contenir des corps gras pâteux solides à température ambiante, mais de point de fusion inférieur à celui des cires.

10 Comme corps gras pâteux, on peut citer des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C et de préférence de 25 à 45°C et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s, et mieux de 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV équipé d'un mobile MS-r3 ou Ms-r4 tournant à 60 Hz. A titre d'exemples de corps gras pâteux, on peut citer les PDMS ayant des chaînes latérales du type alkyle ou alcoxy comportant de 8 à 24 atomes de carbone comme la stéaryldiméthicone ; les esters d'alcools gras ou d'acides gras comme les esters du cholestérol, le polylaurate de vinyle, le propionate d'arachidyle ;  
15 et les lanolines et leurs dérivés comme les lanolines acétylées, le lanolate d'isopropyle, ou les lanolines oxypropylénées.

20 Lorsque le gel est un gel aqueux, on peut utiliser tout gélifiant de phase aqueuse du type dérivé de cellulose tel que l'hydroxyéthylcellulose et la carboxyméthylcellulose ou dérivé acrylique comme les copolymères d'acide acrylique et d'acrylates d'alkyle en C<sub>10-30</sub>, réticulés, par exemple la série des PEMULEN<sup>®</sup> et le CARBOPOL<sup>®</sup> 980 commercialisés par la société GOODRICH, les dérivés d'argile du type sodium-magnésium silicate comme la LAPONITE XLS ou XLG commercialisée par la société LAPORTE et les  
25 associations de ces gélifiants. Le gel aqueux peut être un gel à base d'eau ou à base d'un mélange hydroalcoolique.

30 Le gélifiant représente de 0,05 à 90 % en poids, de préférence de 2 à 60 % en poids et en particulier de 5 à 40 % en poids, du poids total de la composition cosmétique.

Selon le procédé de la présente invention, on introduit dans les bases cosmétiques décrites ci-dessus des quantités croissantes d'au moins un agent colorant.

Selon la présente invention, le terme "agent colorant" englobe notamment les colorants hydrosolubles ou liposolubles, les pigments, les nacres, les laques et leurs mélanges.

5           On peut citer à titre de colorants hydrosolubles, les colorants synthétiques tels que la fuschine, les extraits de plantes tels que les extraits de sorgho, de *pterocarpus soyauxii*, de *monascus*, de *lawsonia inermis*, de *mercurialis perenis*, d'*helianthus aanus*, d'*impatiens balsamina*, de *curcuma longa*, de *phytolacca decandra*, de *solidago aureus*, de *juglans regia*, d'*iris germanica*, d'*alkanna tinctoria*, de *chrozophora tinctoria*, d'*isatis tinctoria*, et  
10 les mélanges de ces colorants.

          Les colorants liposolubles sont par exemple le Rouge Soudan III (CTFA : D&C Red 17), la lutéine, le vert de quinizarine (CTFA : D&C green 6), le pourpre d'alizurool SS (CTFA : D&C violet n° 2), les dérivés des  
15 caroténoïdes tels que le lycopène, le bêtacarotène, la bixine ou la capsantéine, les dérivés de rocou et de fuschine (voir exemple 2), et leurs mélanges.

          Un certain nombre de ces colorants tels que les extraits de *pterocarpus soyauxii*, de *monascus* et de *lawsonia inermis*, ont une forte affinité pour la  
20 peau et peuvent ainsi lui conférer une coloration semi-permanente, c'est-à-dire une coloration résistant à plusieurs lavages.

          Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, enrobées ou non. On peut citer par exemple le  
25 dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, le dioxyde de cérium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremers (polysulfures d'aluminosilicates), le violet de manganèse, le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques  
telles que les poudres d'argent ou d'aluminium et leurs mélanges.

30

          Par nacres, on entend des pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane ou d'oxychlorure de bromuth et des pigments nacrés colorés tels que le micatitane recouvert avec des oxydes de fer, du bleu

ferrique ou de l'oxyde de chrome, ou avec un pigment organique type précipité.

5 Les laques utilisables dans les compositions de la présente invention sont par exemple les laques à base de carmin de cochenille ou à base de sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium, de colorants acides, et leurs mélanges.

10 Chacun des échantillons obtenus par incorporation de quantités croissantes d'un agent colorant est étalé sur un porte-échantillon particulier.

Il s'agit d'une lame transparente dont la taille dépend de la cellule de mesure du spectrophotomètre utilisé (20 mm x 10 mm x 3 mm pour un CARY 300) présentant à sa surface un évidement plan d'une profondeur de 10  $\mu\text{m}$ . Cet évidement plan est rempli avec l'échantillon et l'excédent est  
15 éventuellement arasé de manière à obtenir une couche parfaitement régulière et reproductible d'une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$ , notamment dans le cas d'un échantillon de consistance épaisse, gélifiée, pâteuse ou solide.

La lame transparente peut être constituée de n'importe quel matériau n'absorbant ou ne réfléchissant pas la lumière visible dans le domaine de  
20 longueur d'onde étudié, comme par exemple le verre ou le quartz. La lame transparente utilisée pour les mesures de transmittance du procédé de la présente invention est de préférence en quartz.

L'épaisseur de couche de 10  $\mu\text{m}$  à laquelle sont réalisées les mesures  
25 de transmittance des compositions de la présente invention a été choisie parce qu'elle correspond sensiblement à l'épaisseur d'un dépôt de maquillage obtenu par exemple avec un fond de teint ou un rouge à lèvres. Les valeurs obtenues par ces mesures rendent donc bien compte du rendu maquillage, c'est-à-dire de l'impression visuelle immédiate que donne la couche de maquillage.

30 La transmittance, telle que définie ici, est égale au rapport de l'intensité de lumière transmise par l'échantillon ( $I_t$ ) à l'intensité de lumière transmise par le témoin ( $I_0$ ) exprimé en %

$$T (\%) = I_t/I_0$$

5 Les mesures sont effectuées au moyen d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible, modèle CARY 300 de la société Varian, en mode transmission et en utilisant comme témoin une lame transparente d'une épaisseur identique à celle recevant l'échantillon.

10 Comme indiqué ci-dessus, la transmittance de chaque échantillon est mesurée à la longueur d'onde correspondant au maximum ( $\lambda_{\max}$ ) d'un des pics d'absorption (colorant) ou de diffusion (pigment) de l'agent colorant dans le domaine de la lumière visible ( $\lambda = 400$  à  $750$  nm).

L'erreur de mesure de la transmittance est de  $\pm 5$  %.

15 On trace ensuite une courbe d'étalonnage en reportant les valeurs de la transmittance à  $\lambda_{\max}$  en fonction de la concentration de l'agent colorant.

20 La courbe d'étalonnage obtenue ainsi permet ensuite de relever par simple lecture la fourchette de concentrations de l'agent colorant donnant des dépôts cosmétiques d'une épaisseur de  $10 \mu\text{m}$  ayant une transmittance comprise entre  $20$  % et  $80$  %, et de préférence entre  $25$  % et  $80$  %. La demanderesse a en effet constaté que cette fourchette de transmittance correspondait à des dépôts cosmétiques ayant les propriétés recherchées, c'est-à-dire une coloration visible à l'œil nu et une transparence ou translucidité suffisante pour conserver l'aspect naturel du substrat sous-jacent.

25

Pour un mélange d'agents colorants, la courbe d'étalonnage ci-dessus doit être réalisée pour chacun des agents colorants.

30 La dernière étape (g) du procédé de fabrication de compositions cosmétiques colorées selon l'invention comprend l'incorporation, dans une base cosmétique, d'au moins un agent colorant dans les concentrations appropriées déterminées de la manière décrite ci-dessus.

Pour recevoir l'agent colorant, la base cosmétique doit bien entendu être à l'état liquide. La consistance liquide peut être une propriété de la base en



tant que telle à température ambiante, ou elle peut être le résultat de la fusion ou dissolution d'une base cosmétique solide à température ambiante.

Les bases cosmétiques anhydres solides préférées selon la présente invention sont de préférence liquéfiées par fusion à une température faiblement supérieure à leur point de fusion.

L'invention est illustrée ci-après à l'aide des exemples de compositions cosmétiques préparées selon le procédé de l'invention.

### Exemple 1

#### Rouge à lèvres anhydre à base opaque

Cire d'abeilles oxypropylénée	14,5 %
Cire microcristalline	3 %
Cire de lanoline oxypropylénée	2 %
Huile de sésame	10 %
Huile d'arara	18 %
Lanoline	20 %
Lanoline acétylée	6 %
Complexe MMB RED 33/3 <sup>1</sup>	0,2 % (matière active colorante)
Erucate d'oléyle	q.s.p. 100%

Tous les pourcentages s'entendent en poids.

COMPLEXE MMB RED 33/3 commercialisé par la société PHYTOCOS et désignant le mélange sel disodique de fuchsine acide d/palmitate myristate de lysine/di-propylène glycol/acide benzoïque/phénoxyéthanol/solution à 3 % de D&C Red N° 33 (CI:17200) / conservateurs : p-hydroxybenzoate de méthyle, butyle, éthyle, propyle.

On introduit les cires et les huiles dans un poêlon et on chauffe jusqu'à la température de fusion de la cire ayant la température de fusion la plus élevée. On se place alors à 10°C au-dessus de cette température. On introduit dans le mélange le colorant et on homogénéise l'ensemble sous agitation magnétique pendant 1 heure. On coule la composition dans un moule chauffé à 45°C pour former un stick qu'on place, après un début de prise en masse, au congélateur pendant 15 minutes (-21°C).

La transmittance à 530 nm ( $\lambda_{\max}$  du colorant) d'un dépôt de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de la composition de rouge à lèvres ci-dessus est de 29 %. Ce rouge à lèvres a un aspect opaque dans la masse et donne un dépôt cosmétique transparent conférant aux lèvres une couleur rose fuschia. La couleur déposée est très intense.

15

### Exemple 2

#### Rouge à lèvres anhydre à base transparente

20	Uniclear® 100	25 %
	Octyldodécanol	10 %
	Complexe MMB Red® 33/3	0,2 % (matière active colorante)
	Huile de Parléam	q.s.p. 100 % en poids

25 Uniclear® 100 : condensat d'un diacide en C<sub>36</sub> hydrogéné et d'éthylènediamine, estérifié par l'alcool stéarylique (masse molaire moyenne en poids environ 4000) commercialisé par la société ARIZONA CHEMICAL.

30 COMPLEXE MMB RED 33/3 commercialisé par la société PHYTOCOS et désignant le mélange sel disodique de fuchsine acide d/palmitate myristate de lysine/di-propylene glycol/acide benzoïque/phenoxyethanol/solution à 3 % de D&C Red N° 33 (CI:17200)/conservateurs : p-hydroxybenzoate de méthyle, butyle, éthyle, propyle.

5 Dans un poêlon, on introduit l'Uniclear® 100 et les huiles. On met l'ensemble sous agitation magnétique et on le chauffe dans un premier temps à 100°C pour amener l'Uniclear à l'état liquide. Puis, on continue à chauffer jusqu'à la température nécessaire pour obtenir un liquide transparent homogène. On se place alors à 10°C au-dessus de cette température. On introduit dans le mélange le colorant et on homogénéise l'ensemble sous agitation magnétique pendant 1 heure. On coule la composition dans un moule chauffé à 45°C pour former un stick qu'on place, après un début de prise en masse, au congélateur pendant 10 15 minutes (-21°C).

15 La composition obtenue a un aspect translucide dans la masse (1 cm) et donne lieu à un dépôt parfaitement transparent de couleur rose fuschia ayant une transmittance à 530 nm ( $\lambda_{\max}$  du colorant) et à 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur égale à 40 %.

## REVENDICATIONS

5 1. Procédé de fabrication d'une composition cosmétique colorée de maquillage permettant l'obtention d'un dépôt coloré transparent ou translucide sur la peau, les lèvres ou les phanères, comprenant les étapes successives suivantes :

- (a) sélection d'une base cosmétiquement acceptable opaque, translucide ou transparente dans la masse,
- 10 (b) préparation d'une série au moins d'échantillons de cette base cosmétique, chaque série contenant des quantités croissantes d'un agent colorant dissous ou dispersé dans la base cosmétiquement acceptable,
- (c) étalement de chacun des échantillons de ladite ou desdites série(s) sur une lame transparente présentant un évidement d'une profondeur de 10  $\mu\text{m}$ ,
- 15 (d) mesure, pour chacun des échantillons de ladite ou desdites série(s), de la transmittance de la couche ainsi formée à la longueur d'onde correspondant au maximum d'un des pics d'absorption ou de diffusion ( $\lambda_{\text{max}}$ ) dudit agent colorant,
- (e) traçage d'une courbe d'étalonnage en reportant les valeurs de la transmittance à  $\lambda_{\text{max}}$  en fonction de la concentration dudit agent colorant,
- 20 (f) sélection, sur la courbe d'étalonnage ainsi obtenue, d'une concentration dudit agent colorant correspondant à une transmittance à  $\lambda_{\text{max}}$  comprise entre 20 % et 80 %, et
- 25 (g) incorporation d'au moins un agent colorant d'au moins une série à la concentration sélectionnée à l'étape (f) dans une base cosmétique à l'état liquide, identique à ou différente de celle utilisée dans l'étape (a).

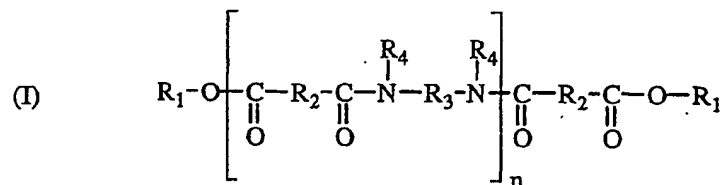
30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on sélectionne, dans l'étape (f), sur la courbe d'étalonnage, une concentration dudit agent colorant correspondant à une transmittance à  $\lambda_{\text{max}}$  comprise entre 25 % et 80 %.

35 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la base cosmétiquement acceptable est une base sensiblement incolore.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la base cosmétiquement acceptable est choisie parmi les gels aqueux ou huileux, notamment sous forme de sticks.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la base cosmétiquement acceptable est un gel anhydre, formé d'une phase grasse liquide à température ambiante comprenant des huiles polaires et/ou des huiles apolaires, structurée par un gélifiant de phase grasse choisi parmi :
- 10    ○ les polyamides gélifiants,
  - les galactomannanes hydrophobes,
  - les silices pyrogénées hydrophobes,
  - les cires,
  - les argiles modifiées,
  - 15    ainsi que des associations de ces gélifiants.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que les polyamides gélifiants sont des polymères de formule



20

dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; chacun des symboles  $R_1$  désigne indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; chacun des symboles  $R_2$  représente indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R_2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$  ; chacun des symboles  $R_3$  représente indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et chacun des symboles  $R_4$  représente indépendamment

25

30

un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sub>3</sub> ou à un autre R<sub>4</sub> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sub>4</sub>-N-R<sub>3</sub>, avec au moins 50 % des R<sub>4</sub> représentant un atome d'hydrogène.

5

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que les argiles modifiées sont des hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

10

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent colorant est choisi parmi les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, les pigments, les nacres, les laques et leurs mélanges.

15

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que les colorants hydrosolubles sont choisis parmi les extraits de sorgho, de *pterochloa purpurascens*, de *monascus*, de *lawsonia inermis*, de *mercurialis perennis*, d'*helianthus annuus*, d'*impatiens balsamina*, de *curcuma longa*, de *phytolacca decandra*, de *solidago aurea*, de *juglans regia*, d'*iris germanica*, d'*alkanna tinctoria*, de *chrozophora tinctoria*, d'*isatis tinctoria* et leurs mélanges.

20

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que les colorants liposolubles sont choisis parmi le Rouge Soudan III, la lutéine, le vert de quinizarine, le pourpre d'alizarine, les dérivés des caroténoïdes tels que le lycopène, le bêta-carotène, la bixin ou la capsanthine, et les dérivés de rocou et de fuschine et leurs mélanges.

25

11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que les pigments sont des pigments blancs ou colorés, minéraux ou organiques, enrobés ou non, choisis parmi le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, le dioxyde de cérium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremer (polysulfures d'aluminosilicates), le violet de manganèse, le pyrophosphate de manganèse et

30

certaines poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium et leurs mélanges.

5 12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que les nacres sont choisies parmi le mica recouvert d'oxyde de titane ou d'oxychlorure de bismuth et le micatitane recouvert avec des oxydes de fer, du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, ou avec un pigment organique précipité.

10 13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que les laques sont choisies parmi les laques à base de carmin de cochenille ou à base de sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium, de colorants acides et leurs mélanges.

15 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend, entre les étapes (c) et (d), une étape supplémentaire consistant à araser l'excédent de l'échantillon de manière à obtenir une couche d'une épaisseur homogène de 10  $\mu\text{m}$ .

20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la lame transparente est une lame de quartz.

25 16. Composition cosmétique colorée de maquillage à transmittance contrôlée préparée selon le procédé conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.